

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平6-65598	Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 65598
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成6年(1994)3月8日	1994 (1994) March 8 days

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成6年(1994)3月8日	1994 (1994) March 8 days

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
漂白活性化剤造粒物の製造方法及び漂白活性化剤造粒物	MANUFACTURING METHOD AND BLEACH ACTIVATOR GRANULATE OF BLEACH ACTIVATOR GRANULATE
(51)【国際特許分類第5版】	(51) [International Patent Classification, 5th Edition]
C11D 11/00	C11D 11/00
7/54	7/54
D06L 3/02 7199-3B	D06L 3/02 7199-3B
【請求項の数】	[Number of Claims]
6	6
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
9	9

**Filing**

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested
(21)【出願番号】	(21) [Application Number]
特願平4-220198	Japan Patent Application Hei 4 - 220198
(22)【出願日】	(22) [Application Date]
平成4年(1992)8月19日	1992 (1992) August 19 days

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】	(71) [Applicant]
-----------	------------------

【識別番号】	[Identification Number]
000000918	000000918
【氏名又は名称】	[Name]
花王株式会社	KAO CORPORATION (DB 69-053-5703 )
【住所又は居所】	[Address]
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号	Tokyo Prefecture Chuo-ku Nihonbashi Kayabacho 1-Chome 14-10

**Inventors**

(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
御屋敷 智憲	Residence Tomonori
【住所又は居所】	[Address]
和歌山県和歌山市西浜1450	Wakayama Prefecture Wakayama City Nishihama 1450
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
山下 博之	Yamashita Hiroyuki
【住所又は居所】	[Address]
和歌山県和歌山市木ノ本1447-100	Wakayama Prefecture Wakayama City Kinomoto 1447 - 100
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
青柳 宗郎	Aoyagi, Muneo
【住所又は居所】	[Address]
栃木県宇都宮市鶴田町217-13	Tochigi Prefecture Utsunomiya City Tsuruta-machi 217 - 13
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】	[Name]
石川 剛	Ishikawa hardness
【住所又は居所】	[Address]
和歌山県和歌山市栄谷948-8	Wakayama Prefecture Wakayama City Sakaedani 948 - 8

**Agents**

(74)【代理人】	(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]
【弁理士】	[Patent Attorney]
【氏名又は名称】	[Name]
古谷 馨 (外3名)	Furuya Kaoru (3 others )
<b>Abstract</b>	
(57)【要約】	(57) [Abstract]

## 【目的】

攪拌の殆ど掛からない条件下でも、溶解速度が早く、しかも、漂白活性化剤造粒物と PC 又は PB を配合した場合でも保存安定性に優れた漂白活性化剤造粒物を提供する。

## 【構成】

ホウ酸塩により粒子内部及び/又は表面が浸透及び/又は被覆されている過炭酸ソーダもしくは過ホウ酸ソーダ、又は粒子内部及び表面が浸透又は被覆されていない過ホウ酸ソーダの核粒子と、特定の漂白活性化剤の粉末とを水溶性有機バインダーの存在下で攪拌転動造粒することにより、重量平均粒子径が 100~3000  $\mu\text{m}$  の漂白活性化剤造粒物を得る。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ホウ酸塩により粒子内部及び/又は表面が浸透及び/又は被覆されている過炭酸ソーダもしくは過ホウ酸ソーダ、又は粒子内部及び表面が浸透又は被覆されていない過ホウ酸ソーダの核粒子と、下記一般式(I)又は(II)で表される漂白活性化剤(但しアセトキシベンゼンスルホン酸塩は除く)の粉末とを水溶性有機バインダーの存在下で攪拌転動造粒することにより、重量平均粒子径が 100~3000  $\mu\text{m}$  の造粒物を得ることを特徴とする漂白活性化剤造粒物の製造方法。

## 【化 1】



〔式中、R<sup>1</sup>:置換されてもよい直鎖又は分岐の炭素数 1~22 のアルキル基あるいはアルケニル基、もしくは無置換又は炭素数 1~22 のアルキル置換アリール基を示す。〕

## 【化 2】

## [Objective]

Even under condition where churning does not catch almost, dissolution rate to be quick, furthermore, bleach activator granulate which even in when bleach activator granulate and PC or PB are combined is superior in storage stability is offered.

## [Constitution]

weight average particle diameter obtains bleach activator granulate of 100 - 3000; $\mu\text{m}$  with borate particle internal and/or surface permeation and/or seed particle of sodium perborate the sodium percarbonate or sodium perborate、 or particle internal or surface which are covered nothaving permeated or being covered and powder of specific bleach activator by churning rotation granulating doing under existing of water solubility organic binder.

## [Claim(s)]

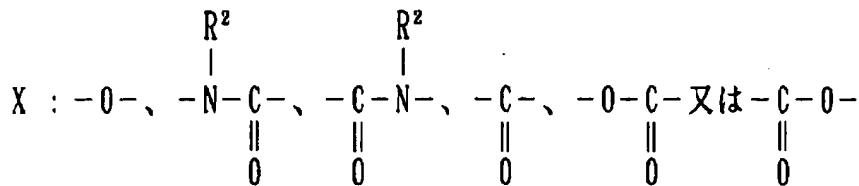
## [Claim 1]

With borate particle internal and/or surface permeation and/or seed particle of sodium perborate sodium percarbonate or sodium perborate、 or particle internal or surface which are covered nothaving permeated or being covered and powder of bleach activator (However you exclude acetoxy benzenesulfonate ) whichis displayed with below-mentioned General Formula (I) or (II) under existingof water solubility organic binder churning rotation granulating in doing depending, manufacturing method。 of bleach activator granulate where weight average particle diameter obtains granulate of 100 - 3000; $\mu\text{m}$  and densely makes feature

## [Chemical Formula 1]

{In Formula, alkyl group or alkenyl group、 or unsubstituted or carbon number 1~22 of carbon number 1~22 of the R<sup>1</sup>: optionally substitutable linear chain or branch alkyl substituted aryl basis is shown. }

## [Chemical Formula 2]



( $R^2$  は H 又は置換されていてもよい直鎖又は分岐の炭素数 1~22 のアルキル基あるいはアルケニル基)を示す。

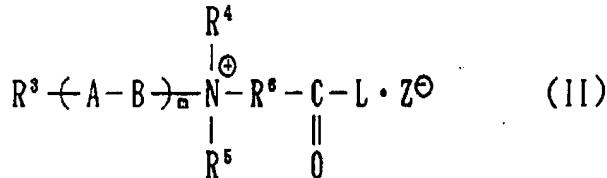
Y:置換されていてもよい炭素数 1~12 のアルキレン基、オキシアルキレン基又は付加モル数 1~20 のポリオキシアルキレン基を示す。

n:0 又は 1 の数を示す。

L:過酸化水素と反応して有機過酸を生成する脱離基を示す。

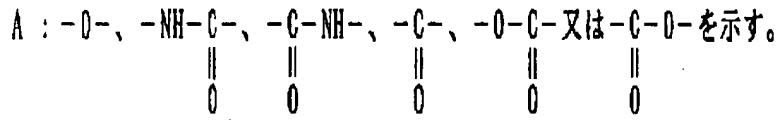
]

【化 3】



[式中、 $R^3$ :直鎖又は分岐鎖の炭素数 1~20 のアルキル基もしくはアルケニル基、フェニル基、又はアルキル置換基の総炭素数が 1~20 のアルキル置換アリール基を示す。 $R^4$ , $R^5$ :同一又は異なって、炭素数 1~3 のアルキル基を示す。]

【化 4】



B:分岐鎖を有していてもよい炭素数 1~10 のアルキレン基又は  $-D-(OD)_p-$  基を示す。

ここで、D は同一又は異なって炭素数 2~3 のアルキレン基を示し、p は平均値が 0~10 の数を示す。

m:0 又は 1 の数を示す。

$R^6$ :置換されていてもよい炭素数 1~12 のアルキレン基又は式

(As for  $R^2$  alkyl group or alkenyl group of carbon number 1~22 of H or optionally substitutable linear chain or branch ) is shown.

alkylene group、oxyalkylene group of Y: optionally substitutable carbon number 1~12 or polyoxyalkylene group of number of moles added 1~20 is shown.

Quantity of n: 0 or 1 is shown.

Reacting with L: hydrogen peroxide, it shows leaving group which forms organic peracid.

)

【Chemical Formula 3】

{In Formula, alkyl group of carbon number 1~20 of  $R^3$ : linear chain or branched chain as for paragraph total number of carbon atoms of alkenyl group、 phenyl group、 or alkyl substituent shows alkyl substituted aryl basis 1 - 20. alkyl group of  $R^4$ , $R^5$ : alike or different、 carbon number 1~3 is shown. }

【Chemical Formula 4】

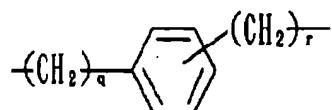
alkylene group of carbon number 1~10 which is possible to have possessed B : branched chain or  $-D-(OD)_p-$  basis is shown.

Here, D shows alkenylene group of alike or different carbon number 2~3, as for p the mean shows number 0 - 10.

Quantity of m : 0 or 1 is shown.

alkylene group or system of  $R^6$ : optionally substitutable carbon number 1~12

## 【化 5】



で表される基(q, r は 0~2 の数)を示す。

L :過酸化水素と反応して有機過酸を生成する脱離基を示す。

Z :無機又は有機の陰イオン基(但し)

## 【化 6】



と L が分子内塩を作る場合は Z- を伴わない場合もある)を示す。

]

## 【請求項 2】

水溶性有機バインダーが融点 20~80 deg C のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及び非イオン界面活性剤からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物である請求項 1 記載の漂白活性化剤造粒物の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 の製造方法で得られた何れかの漂白活性化剤造粒物に、水溶性高分子物質を添加混合後又は添加混合しながら加熱又は冷却するか、又は水溶性高分子物質を含む水溶液を添加混合後又は添加混合しながら乾燥することにより水溶性高分子物質で表面を被覆された重量平均粒子径 100~4000  $\mu$ m の造粒物を得ることを特徴とする漂白活性化剤造粒物の製造方法。

## 【請求項 4】

水溶性高分子物質が、硫酸基を有していてもよい多糖類、ヒドロキシアルキル基を有する多糖類、カルボキシアルキル基を有する多糖類、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及びポリエチレングリコールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の混合物である請求項 3 記載の漂白活性化剤造粒物の製造方法。

## [Chemical Formula 5]

So group (As for q, r number 0 - 2) which is displayed is shown.

Reacting with L : hydrogen peroxide, it shows leaving group which forms organic peracid.

anionic group of Z : inorganic or organic (However)

## [Chemical Formula 6]

When with L makes intramolecular salt, when Z- is not accompanied, it is. ) It shows.

)

## [Claim 2]

water solubility organic binder from polyethylene glycol, polypropylene glycol of melting point 20~80 deg C and group which consists of nonionic surfactant manufacturing method. of bleach activator granulate which is stated in Claim 1 which is a mixture of one, two or more kinds which is chosen

## [Claim 3]

While in either bleach activator granulate which is acquired with manufacturing method of Claim 1 or 2, after adding and mixing adding and mixing doing water soluble polymer substance heating or cooling it does? Or while after or adding and mixing adding and mixing doing aqueous solution which includes water soluble polymer substance manufacturing method. of bleach activator granulate which obtains granulate of weight average particle diameter 100 - 4000; mu m which surface coating are done with water soluble polymer substance by drying and densely makes feature

## [Claim 4]

water soluble polymer substance, from group which consists of polysaccharide, methylcellulose, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol and polyethylene glycol which possess polysaccharide, carboxyalkyl group which possesses polysaccharide, hydroxyalkyl group which is impossible to have possessed sulfuric acid group manufacturing method. of bleach activator granulate which is stated in Claim 3 which is a mixture of one, two or more kinds which is chosen

## 【請求項 5】

ホウ酸塩により粒子内部及び/又は表面が浸透及び/又は被覆されている過炭酸ソーダもしくは過ホウ酸ソーダ、又は粒子内部及び表面が浸透又は被覆されていない過ホウ酸ソーダの核粒子 100 重量部の表面に、前記一般式(I)又は (II)で表される漂白活性化剤 10~500 重量部、水溶性有機バインダー3~100 重量部からなる被覆層を有する重量平均粒子径が 100~3000  $\mu\text{m}$  である漂白活性化剤造粒物。

## 【請求項 6】

請求項 5 記載の漂白活性化剤造粒物 100 重量部の表面に、水溶性高分子物質 0.5~50 重量部の被覆層を有する重量平均粒子径が 100~4000  $\mu\text{m}$  である漂白活性化剤造粒物。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、溶解性及び保存安定性に優れた漂白活性化剤造粒物の製造方法及び漂白活性化剤造粒物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来より過炭酸ソーダ(以下 PC と称する)、過ホウ酸ソーダ(以下 PB と称する)等の酸素系漂白剤の漂白力を上げるために各種漂白活性化剤が提案されている。

しかしながら、漂白活性化剤の機能は、貯蔵時に酸素系漂白剤或は洗剤に配合されている他成分との相互作用により著しく損なわれる。

このため、漂白活性化剤は、造粒或は表面被覆等の手段により周囲の環境から保護されねばならない。

しかし、いかなる保護手段も洗浄水への分散溶解性を阻害してはいけない。

## 【0003】

この様な条件を満たすべく従来多くの研究が、成されている。

例えば、特開昭 57-126899 号公報(「粒状漂白剤活性剤組成物」)には、パン造粒機内で漂白活性成分に結合剤液を噴霧し、次いで水不溶性シ

## [Claim 5]

With borate particle internal and/or surface permeation and/or in surface of the seed particle 100 parts by weight of sodium perborate sodium percarbonate or sodium perborate, or particle internal or surface which are covered not having permeated or being covered, bleach activator granulate, where weight average particle diameter which possesses coating layer which consists of bleach activator 10~500 parts by weight, water solubility organic binder 3~100 parts by weight which is displayed with aforementioned General Formula (I) or (II) is 100 - 3000; $\mu\text{m}$

## [Claim 6]

In surface of bleach activator granulate 100 parts by weight which is stated in Claim 5, bleach activator granulate, where weight average particle diameter which possesses coating layer of the water soluble polymer physical 0.5 - 50 parts by weight is 100 - 4000; $\mu\text{m}$

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Field of Industrial Application]

this invention regards manufacturing method and bleach activator granulate of bleach activator granulate which is superior in solubility and storage stability.

## [0002]

## [Prior Art]

From until recently sodium percarbonate (It names below PC. ), various bleach activator are proposed in order to increase bleaching power of sodium perborate (It names below PB. ) or other oxygen bleach.

But, function of bleach activator when storing is impaired considerably by interaction of other component which is combined in oxygen bleach or detergent.

Because of this, as for bleach activator, protection you must do from the environment of periphery with granulating or surface coating or other means.

But, every protective means does not have to obstruct dispersion and dissolution characteristic to wash water.

## [0003]

In order that this kind of condition is filled up, many researches areformed, until recently.

Inside bread granulator atomization to do binder liquid to for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-126899 disclosure ("particulate bleach surfactant

り力又はケイ酸塩を噴霧して、安定性が良好で高分散性を有する塊状物を得る方法が、又特公平 2-29719 号公報(「粒状漂白活性剤」)には、漂白活性化剤、膨張性の溶解補助物質、分散剤を押出造粒機で圧縮成形した後粉碎分級して、溶解性が良好な造粒物を得る方法が、更に特開昭 61-111400 号公報(「漂白活性剤組成物」)には、漂白活性化剤と水溶性又は無機水和性物質を噴霧乾燥した活性化剤粒状物を得る方法が開示されている。

また、特開昭 57-192498 号公報(「漂白活性剤組成物への使用」)には、テトラアセチルエチレンジアミンとポリ磷酸アルカリ金属をカルボキシメチルセルロースナトリウムの水溶液を結合剤として造粒する方法が開示されている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記の様な漂白活性化剤造粒物は造粒物単独での貯蔵安定性は良好であり、又欧米で行われているような温水洗濯条件下では、水に比較的早く溶解する。

しかしながら、わが国で多く行われているように冷水で弱攪拌の洗濯条件下、或は漬け置き漂白条件下の如き、攪拌力がほとんど掛からない場合には、溶解速度が遅く漂白活性化剤の機能を十分引き出すことが出来ない。

又、漂白活性化剤造粒物を PC 又は PB と共に配合した場合 PC 又は PB と漂白活性化剤との反応により、貯蔵安定性が十分ではない。

#### 【0005】

従って、本発明は、低温で弱攪拌の洗濯条件下、或は漬け置き漂白条件下でのような攪拌の殆ど掛からない場合においても、溶解速度が早く、しかも、漂白活性化剤造粒物と PC 又は PB を配合した場合でも保存安定性に優れた漂白活性化剤造粒物を得ることを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は種々研究の結果、ホウ酸塩で粒子内部及び/又は粒子表面が浸透或は被覆されている PC 又は PB 粒子、又は粒子内部及び表

composition"), in the bleaching active ingredient, next atomization doing water insoluble silica or silicate, stability being satisfactory, method which obtains lumpy substance which possesses the high dispersibility, in addition in Japan Examined Patent Publication Hei 2- 29719 disclosure ("particulate bleach activator"), compression molding after doing, milling and classification doing dissolving aid, dispersant of bleach activator, expandability with extrusion granulator, method which obtains granulate where solubility is satisfactory, furthermore in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 111400 disclosure ("bleach surfactant composition"), spray drying is done method which obtains activator granule which has been disclosed bleach activator and water solubility or inorganic hydratable substance.

In addition, tetra acetyl ethylenediamine and poly phosphoric acid alkali metal method which granulating is done is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-192498 disclosure ("production method of bleach granule, and use to cleaning bleach composition") with aqueous solution of sodium carboxymethylcellulose as binder.

#### 【0004】

##### 【Problems to be Solved by the Invention】

Above-mentioned way as for bleach activator granulate being satisfactory, under the kind of warm water laundry condition which in addition is done with Europe and America, it melts the shelflife with granulate alone in water relatively quickly.

But, in order to be mainly done in our country, under laundry condition of weak churning, or it soaks with cold water and leaves and when like under bleaching condition, stirring force does not catch for most part, dissolution rate fully pulls out function of bleach activator slowly, it is not possible densely.

With when PC or with PB it combines also, bleach activator granulate, shelflife is not fully of PC or reaction of PB and the bleach activator with.

#### 【0005】

Therefore, this invention, under laundry condition of weak churning, or to soak with low temperature, to leave and when churning like under bleaching condition almost does not catch putting, dissolution rate to be quick, furthermore, you obtain bleach activator granulate which even in when it combines bleach activator granulate and the PC or PB is superior in storage stability densely it makes the objective.

#### 【0006】

##### 【Means to Solve the Problems】

As for this inventor etc result of various research, nucleus of PBparticle PC or PBparticle, or particle internal or surface with borate the particle internal and/or particle surface having

面が浸透又は被覆されていない PB 粒子の核と、特定の漂白活性化剤の粉末とを水溶性有機バインダーの存在下で造粒することにより、また更に必要に応じて水溶性高分子物質で表面被覆することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに到った。

【0007】

即ち本発明は、ホウ酸塩により粒子内部及び/又は表面が浸透及び/又は被覆されている過炭酸ソーダもしくは過ホウ酸ソーダ、又は粒子内部及び表面が浸透又は被覆されていない過ホウ酸ソーダの核粒子と、下記一般式(I)又は(II)で表される漂白活性化剤(但しアセトキシベンゼンスルホン酸塩は除く)の粉末とを水溶性有機バインダーの存在下で攪拌転動造粒することにより、重量平均粒子径(以下、単に平均粒子径と称す)が100~3000μmの造粒物を得ることを特徴とする漂白活性化剤造粒物の製造方法を提供するものである。

〔0008〕

【化 7】

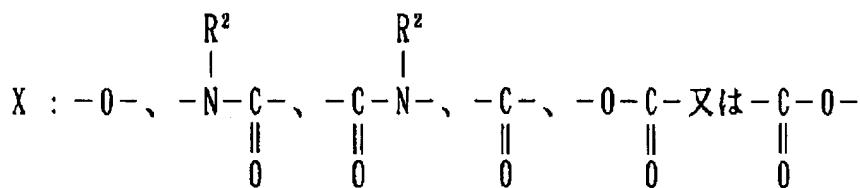


〔0009〕

[式中、R<sup>1</sup>:置換されていてもよい直鎖又は分岐の炭素数1~22のアルキル基あるいはアルケニル基、もしくは無置換又は炭素数1~22のアルキル置換アリール基を示す。]

【0010】

【化 8】



【0011】

( $R^2$  は H 又は置換されていてもよい直鎖又は分岐の炭素数 1~22 のアルキル基あるいはアルケニル基)を示す。

permeated or being covered not having permeated or being covered and powder of specific bleach activator by granulating doing underexisting of water solubility organic binder, in addition furthermore with according to need water soluble polymer substance surface coating in doing depending, Above-mentioned problem can be solved densely to discover, completing this invention it reached point of.

[00071]

Namely as for this invention, with borate particle internal and/or surface permeation and/or seed particle of sodium perborate sodium percarbonate or sodium perborate, or particle internal or the surface which are covered not having permeated or being covered and the powder of bleach activator (However you exclude acetoxy benzenesulfonate) which is displayed with below-mentioned General Formula (I) or (II) under existing of water solubility organic binder churning rotation granulating in doing depending. It is something which offers manufacturing method of bleach activator granulate where weight average particle diameter (Below, it names average particle diameter simply) obtains granulate of 100 - 3000:mu m and densely makes feature.

[0008]

### [Chemical Formula 7]

[0009]

{In Formula, alkyl group or alkenyl group, or unsubstituted or carbon number 1~22 of carbon number 1~22 of the R<sup>1</sup>: optionally substitutable linear chain or branch alkyl substituted aryl basis is shown. }

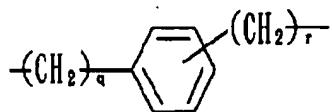
[00101]

### [Chemical Formula 8]

(As for

1~22 of H or optionally substitutable linear chain or branch ) is shown.





【0017】

で表される基(q, r は 0~2 の数)を示す。

L :過酸化水素と反応して有機過酸を生成する脱離基を示す。

Z :無機又は有機の陰イオン基(但し)

【0018】

【化 12】



【0019】

と L が分子内塩を作る場合は Z<sup>-</sup> を伴わない場合もある)を示す。

)また本発明は、前記の製造方法で得られた漂白活性化剤造粒物に、更に水溶性高分子物質を添加混合後又は添加混合しながら加熱又は冷却するか、又は水溶性高分子物質を含む水溶液を添加混合後又は添加混合しながら乾燥することにより水溶性高分子物質で表面被覆された平均粒子径 100~4000 μ m の造粒物を得ることを特徴とする漂白活性化剤造粒物の製造方法を提供するものである。

更に本発明は、ホウ酸塩により粒子内部及び/又は表面が浸透及び/又は被覆されている過炭酸ソーダもしくは過ホウ酸ソーダ、又は粒子内部及び表面が浸透又は被覆されていない過ホウ酸ソーダの核粒子 100 重量部の表面に、上記一般式(I)又は(II)で表される漂白活性化剤 10~500 重量部、水溶性有機バインダー 3~100 重量部からなる被覆層を有する平均粒子径が 100~3000 μ m である漂白活性化剤造粒物を提供するものであり、また本発明はかかる漂白活性化剤造粒物 100 重量部の表面に、水溶性高分子物質 0.5~50 重量部の被覆層を有する平均粒子径が 100~4000 μ m である漂白活性化剤造粒物を提供するものである。

【0017】

So group (As for q, r number 0 - 2) which is displayed is shown.

Reacting with L : hydrogen peroxide, it shows leaving group which forms organic peracid.

anionic group of Z : inorganic or organic (However)

【0018】

【Chemical Formula 12】

【0019】

When with L makes intramolecular salt, when Z<sup>-</sup> is not accompanied, it is. ) It shows.

) And while in bleach activator granulate which is acquired with aforementioned manufacturing method, furthermore after or adding and mixing adding and mixing doing water soluble polymer substance heating or cooling it does this invention?, Or while after or adding and mixing adding and mixing doing aqueous solution which includes water soluble polymer substance it is something which offers manufacturing method of the bleach activator granulate which obtains granulate of average particle diameter 100 ~4000 ;mu m which surface coating isdone with water soluble polymer substance by drying and densely makes feature.

Furthermore as for this invention, with borate particle internal and/or surface permeation and/or in surface of seed particle 100 parts by weight of sodium perborate sodium percarbonate or sodium perborate、 or particle internal or surface which are covered not having permeated or beingcovered, Being something which offers bleach activator granulate where average particle diameter which possesses coating layer which consists of bleach activator 10~500 parts by weight, water solubility organic binder 3~100 parts by weight which is displayed with theabove-mentioned General Formula (I) or (II ) is 100 - 3000;mu m, in addition this invention in surface of bleach activator granulate 100 parts by weight which catches, is something whichoffers bleach activator granulate where average particle diameter which possesses coating layer of the water soluble polymer physical 0.5 - 50 parts by weight is 100 - 4000;mu m.

## 【0020】

本発明で使用する核粒子は、ホウ酸塩で粒子及び/又は粒子表面が、浸透及び/又は表面被覆されている PC もしくは PB、又は粒子内部及び表面が浸透又は被覆されていない PB で平均粒子径が 50~3000  $\mu\text{m}$  であるものが望ましい。

粒径分布は、狭いほど望ましい。

平均粒子径が 50  $\mu\text{m}$  未満の場合 100  $\mu\text{m}$  未満の微細な造粒物が多くなり造粒收率が悪く、又 3000  $\mu\text{m}$  を超えると最終造粒物の溶解性が悪くなる。

又、ホウ酸塩で浸透又は被覆されていない PC を使用した場合保存安定性が悪くなるので、本発明の目的には不適当である。

## 【0021】

本発明において、浸透被覆剤として使用されるホウ酸塩としてはホウ酸のソーダ塩が好ましく、更に好ましくはメタホウ酸ソーダである。

また、この浸透被覆剤は金属イオン封鎖剤、例えばエチレンジアミン四酢酸塩、ニトリロ三酢酸塩、リン酸塩等を含むことができる。

更にケイ酸塩、硫酸塩等の無機塩も含むことができる。

浸透被覆に要するホウ酸塩量は PC 又は PB に対し 0.5 ~10 重量%が好ましく、更に好ましくは 2~8 重量%である。

## 【0022】

安定な PC 又は PB は、PC 又は PB 粒子とホウ酸塩の水溶液を固液混合し、次いで乾燥することにより得られる。

ホウ酸塩水溶液の濃度は 20~70 重量%であるのが望ましい。

また、内部及び表面がホウ酸塩で浸透被覆された PC 又は PB 粒子を得るために、使用する PC 又は PB 粒子の性状、使用するホウ酸塩の種類、濃度に応じて固液混合温度を適宜選択することが必要である。

また、固液混合し、次いで乾燥する操作は 1 回でも安定な PC 又は PB 粒子を得ることができる。

しかしながら 1 回の操作で安定な PC 又は PB 粒子が得られる条件の幅はかなり狭い。

## [0020]

As for seed particle which is used with this invention, particle and/or particle surface, those where average particle diameter is 50 - 3000; $\mu\text{m}$  with PC or PB, or particle internal or surface which permeation and/or surface coating are done nothaving permeated or being covered is desirable with borate.

particle diameter distribution narrow extent is desirable.

When average particle diameter is under 50; $\mu\text{m}$ , microscopic granulate under 100; $\mu\text{m}$  becomes many and granulating yield becomes bad, in addition when it exceeds 3000; $\mu\text{m}$ , solubility of final granulate bad.

When you use PC with also, borate not having permeated or beingcovered because storage stability becomes bad, it is inadequate in objective of this invention.

## [0021]

Regarding to this invention, sodium salt of boric acid is desirable as thepermeation coating agent as borate which is used, furthermore it is a preferably sodium metaborate.

In addition, this permeation coating agent includes metal ion chain capping agent、 for example ethylenediamine tetraacetic acid salt, nitrilotriacetic acid salt and phosphate etc, it is possible densely.

Furthermore also silicate、 sulfate or other inorganic salt includes, it is possible densely.

As for borate quantity which is required in permeation coating 0.5-10 weight% are desirable vis-a-vis PC or PB, furthermore it is a preferably 2~8 weight%.

## [0022]

Stability aqueous solution of PC or PBparticle and borate solid-liquid it mixes PC or PB, it is acquired by drying next.

As for concentration of borate aqueous solution it is desirable to be 20 - 70 weight%.

In addition, internal and surface being borate, in order toobtain PC or PBparticle which it permeated was covered, the solid-liquid mixing temperature is selected is necessary appropriately densely properties、 of the PC or PBparticle which is used according to kind、 concentration of borate which is used.

In addition, solid-liquid it mixes, operation of drying nextstability can acquire PC or PBparticle even with one time.

But stability width of condition where PC or PBparticle isacquired is quite narrow with operation of one time.

それゆえ、固液混合-乾燥操作を2回以上、好ましくは2~3回繰り返す方法が工業的に有利である。

## 【0023】

本発明では、核にPC又はPBを用いているが、その理由は下記の通りである。

(1) 溶解時に水が造粒物内部に侵入した際、核粒子自体の溶解速度が早いため内部の核粒子から崩壊し、活性化剤の分散又は溶解が速くなる。

(2) 本発明で用いられる漂白活性化剤は、酸素系漂白剤(PC、PB等)と反応して漂白効果を発揮するわけであるが、PC又はPB以外の物を核とした造粒物を使用した場合、漂白有効成分以外のものが漂白活性化剤に同伴されてくるため、漂白剤製品として前記の漂白活性化剤とPC又はPBを配合する際に、組成の自由度が低くなる。

## 【0024】

本発明で用いられる漂白活性化剤は、前記一般式(I)又は(II)で表わされる化合物である。

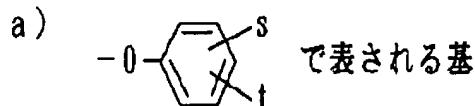
但し、アセトキシベンゼンスルホン酸塩は除く。

本発明に於いて「置換されていても良い」なる置換基は、代表的にはヒドロキシル基、アルコキシ基等が挙げられる。

前記一般式(I)又は(II)における脱離基Lとしては以下のものが挙げられる。

## 【0025】

## 【化13】



## 【0026】

(式中、s及びtはそれぞれ-H、-SO<sub>3</sub>M、-COOM、-COOR<sup>7</sup>、-OH、ハロゲン原子、-OR<sup>7</sup>、-R<sup>7</sup>、-N(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>・Eを表す。ここでMはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩、アルカノールアンモニウム塩又は陰電荷自身であり、R<sup>7</sup>はH、炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>1~5</sub>・H又は-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>1~5</sub>・Hを表す。Eは無機又は有機の陰イオンを表す。更にsとtは同一又は異種になつてもよい。)

Consequently, solid-liquid mixture -drying operation above twice, preferably 2~thrice the method which is repeated is profitable in industrially.

## [0023]

With this invention, PC or PB is used for nucleus, but thereason is below-mentioned sort.

At time of (1) melting occasion where water invaded the granulate internal, because dissolution rate of seed particle itself is quick, it collapses from the seed particle of internal, dispersing or melting activator becomes quick.

bleach activator which is used with (2) this invention, oxygen bleach (PC, PB etc) with reacting, is case that you show bleaching effect, but when you use granulate which designates anything except PC or PB as nucleus, because anything other than bleaching active ingredient is accompanied in bleach activator, when combining aforementioned bleach activator and PC or PB as bleach product, degrees of freedom of composition becomes low.

## [0024]

bleach activator which is used with this invention is compound which is displayed with aforementioned General Formula (I) or (II).

However, you exclude acetoxy benzenesulfonate.

Regarding to this invention, as for substituent which becomes "optionally substitutable", you can list to representative hydroxyl group, alkoxy group etc.

You can list those below as leaving group L in aforementioned General Formula (I) or (II).

## [0025]

## [Chemical Formula 13]

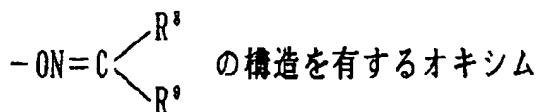
## [0026]

(In Formula, -H、-SO<sub>3</sub>M、-COOM、-COOR<sup>7</sup>、-OH、halogen atom、-OR<sup>7</sup>、-R<sup>7</sup>、-N(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>・E you display s and t respectively. M with alkali metal, alkaline earth metal, ammonium salt, alkanol ammonium salt or negative charge itself, alkyl group, alkenyl group, hydroxyalkyl group, - of H、carbon number 1~20 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>1~5</sub>・H or -(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>1~5</sub>・H displays R<sup>7</sup> here. E displays anion of inorganic or organic. Furthermore s and t may become same or different kind.)

[0027]

【化 14】

b)



[0027]

[Chemical Formula 14]

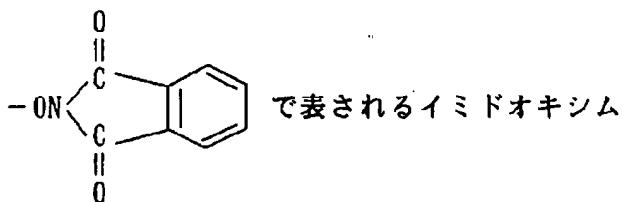
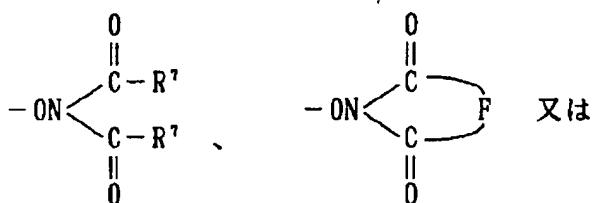
[0028]

(式中、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はR<sup>7</sup>と同じ意味を示し、同時に同じであっても異なっていてもよいが、少なくとも一方はHではない。)

[0029]

【化 15】

c)



[0028]

(In Formula, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> to show same meaning as R<sup>7</sup>, being simultaneously same and differing, it is possible to be, but the at least one is not H.)

[0029]

[Chemical Formula 15]

[0030]

(式中、R<sup>7</sup>は前記と同じ意味を示す。Fは水酸基を有していても良い炭素数1~9のアルキレン基、-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>1~5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-又は-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>1~5</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-を示す。)

d) -O-F-SO<sub>3</sub>M で表されるアルカンスルホン酸

[0030]

(In Formula, R<sup>7</sup> shows same meaning as description above. alkylene group, - of carbon number 1~9 which is good having possessed hydroxy group (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>1~5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- or -(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>1~5</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- it shows F.)

alkane sulfonic acid which is displayed with d) -O-F-SO<sub>3</sub>M

(式中、F、Mは前記と同じ意味を示す。)

(In Formula, F,M shows same meaning as description above. )

e) -O(CH<sub>2</sub>COO)<sub>k</sub>H で表されるポリグリコールエステルpolyglycol ester which is displayed with e) - O (CH<sub>2</sub>COO) <sub>k</sub>H

(式中、kは1~10の数を表す。)

(In Formula, k displays number 1 - 10. )

【0031】

【化 16】

f ) 
$$-O-C(=O)-R^{10}$$
 で表される酸無水物

[0031]

[Chemical Formula 16]

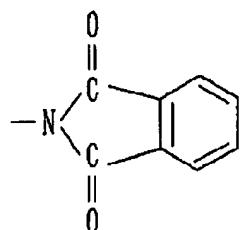
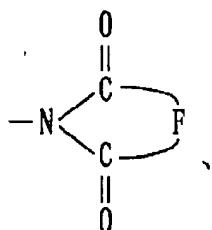
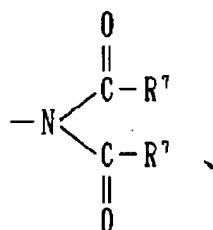
【0032】

(式中、 $R^{10}$  は炭素数 1~22 のアルキル基、アルケニル基又は置換されていてもよいフェニル基を表す。)

【0033】

【化 17】

g )

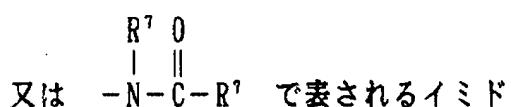


[0032]

(In Formula,  $R^{10}$  displays alkyl group, alkenyl group or optionally substitutable phenyl group of carbon number 1~22. )

[0033]

[Chemical Formula 17]



【0034】

(式中、 $R^7, F$  は前記と同じ意味を示す。)

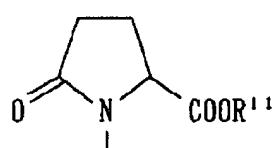
[0034]

(In Formula,  $R^7, F$  shows same meaning as description above. )

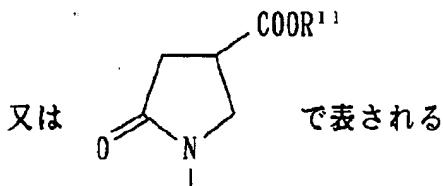
【0035】

【化 18】

h )



又は



で表される

[0035]

[Chemical Formula 18]

ピロリドンカルボン酸誘導体

【0036】

(式中、 $R^{11}$  は  $R^7$  又は  $M$  を表す。)

[0036]

(In Formula,  $R^{11}$  displays  $R^7$  or  $M$  . )

【0037】

【化 19】

i )



で表されるケトン誘導体

【0037】

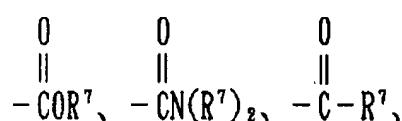
[Chemical Formula 19]

【0038】

(式中、R<sup>7</sup> は前記と同じ意味で、W は)

【0039】

【化 20】



【0040】

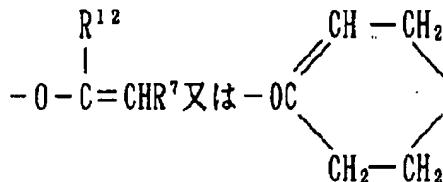
-C≡N、-NO<sub>2</sub> 又は-SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup> であり、共に同一でも異なっていてもよい。

)

【0041】

【化 21】

j )



【0038】

(In Formula, as for R<sup>7</sup> in same sense as description above, as for W)

【0039】

[Chemical Formula 20]

【0040】

With -C≡N、-NO<sub>2</sub> or -SO<sub>2</sub>R<sup>7</sup>, being same together, differing, it is possible to be.

)

【0041】

[Chemical Formula 21]

【0042】

(式中、R<sup>12</sup> は R<sup>7</sup> のうち H を除いたものを表す。)本発明に使用する前記一般式(I)又は(II)で表される漂白活性化剤は、粒径が 0.5~200 μm のものが望ましく、2~100 μm のものが更に望ましい。

本発明に於ては、漂白活性化剤造粒物の表面に水溶性高分子物質の被覆層を設けることは任意であるが、この被覆層により漂白活性化剤造粒物を PC 又は PB と配合した場合の貯蔵安定性を更に改良することが出来る。

【0043】

本発明に使用される水溶性有機バインダーの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリブ

【0042】

As for bleach activator which is displayed with aforementioned General Formula (I) or (II) which is used for (In Formula, R<sup>12</sup> displays those which exclude inside H of R<sup>7</sup>.) this invention, particle diameter those of 0.5 -200;μm is desirable, those of 2 - 100;μm furthermore are desirable.

Regarding to this invention, as for providing coating layer of water soluble polymer substance in surface of bleach activator granulate it is a option bleach activator granulate furthermore improves shelflife when it combines with PC or the PB is possible densely, but with this coating layer.

【0043】

You can list polyethylene glycol, polypropylene glycol, nonionic surfactant etc as embodiment of water solubility

ロピレングリコール、非イオン界面活性剤等が挙げられる。

ポリエチレングリコールとしては分子量が400~20,000、好ましくは600~10,000の範囲のものが適している。

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレン(酸化エチレン付加モル数=3~300)アルキル(C<sub>8-22</sub>)エーテル、ポリオキシエチレン(酸化エチレン付加モル数=10~300)アルキル(C<sub>8-14</sub>)フェノールエーテル、又は、ブルロニック、テトロニックの商品名で市販されている非イオン界面活性剤、炭素数8~20の脂肪酸グリセライト等が挙げられる。

これらの水溶性有機バインダーの中で、融点20~80 deg Cのポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及び非イオン界面活性剤がより好ましい。

これらは、20 deg C未満の温度では融解せず、20 deg C以上の温度で粘着性又は皮膜形成性を有する。

造粒時の品温は、漂白活性化剤の熱分解の点から、80 deg Cを超えると好ましくないため、水溶性有機バインダーは融点が20~80 deg Cの物質が好ましく、より好ましくは30~70 deg Cの融点を有する物質が使用される。

#### 【0044】

本発明に於ては、前記一般式(I)又は(II)で表される漂白活性化剤と水溶性有機バインダーの他に通常添加される公知の成分を添加することが出来る。

例えば、炭素数8~22のアルキル基を有するスルホン酸塩及び硫酸塩、炭素数約9~15のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤、炭素数が約6~12の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有し、アルキルフェノールに対し酸化エチレン5~25モルを縮合したアルキルエチレンの酸化エチレン縮合物等の非イオン界面活性剤、ポリビニルピロリドンの様な再汚染防止剤、更にポリアクリル酸ソーダのような漂白安定化剤等を添加することが出来る。

又、過酸化物又は過酸化物付加体の安定剤として公知の硫酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウムの様なマグネシウム塩も用いることが出来る。

organic binder which is used for this invention.

molecular weight 400 - 20,000, those of range of preferably 600~10,000 is suitable as the polyethylene glycol.

As nonionic surfactant, you can list aliphatic acid glyceride etc of nonionic surfactant, carbon number 8~20 which is marketed with polyoxyethylene (ethylene oxide number of moles added=3~300) alkyl (C<sub>8-22</sub>) ether, polyoxyethylene (ethylene oxide number of moles added=10~300) alkyl (C<sub>8-14</sub>) phenol ether, or the tradename of pluronic, Tetronic.

In these water solubility organic binder, polyethylene glycol, polypropylene glycol, and nonionic surfactant of melting point 20~80 deg C are more desirable.

With temperature under 20 deg C it does not melt these, possesses the tackiness or film formation property with temperature of 20 deg C or greater.

substance where as for product temperature at time of granulating, when it exceeds 80 deg C from point of thermal decomposition of bleach activator, because it is not desirable, as for water solubility organic binder melting point substance of 20 - 80 deg C is desirable, possesses melting point of more preferably 30~70 deg C is used.

#### 【0044】

Regarding to this invention, it adds component of public knowledge which is usually added to other than bleach activator and water solubility organic binder which are displayed with aforementioned General Formula (I) or (II) it is possible densely.

sulfonate and sulfate, carbon number which possess alkyl group of for example carbon number 8~22 alkylbenzene sulfonate or other anionic surfactant, carbon number which approximately possesses alkyl group of 9 - 15 approximately has alkyl group of linear chain or branched chain 6, - 12 redeposition preventative, like ethylene oxide condensate or other nonionic surfactant, polyvinyl pyrrolidone of alkyl ethylene which condenses ethylene oxide 5~25 mole vis-a-vis alkylphenol furthermore bleaching stabilizer etc like poly (sodium acrylate) is added is possible densely.

It uses also magnesium salt like magnesium sulfate, magnesium silicate of public knowledge as stabilizer of the also, peroxide or peroxide addition compound it is possible densely.

又、漂白活性化剤造粒物の貯蔵安定性を更に向上させるために、上記の物質の他に固形又は粉末状の酸を添加することができる。

このような酸としては、例えば、ギ酸、プロピオン酸、クエン酸、フマル酸、コハク酸等の有機酸、リン酸、亜硫酸ナトリウム等の無機酸、及び固体酸性を示すゼオライト等が挙げられる。

【0045】

核粒子と漂白活性化剤と水溶性有機バインダーとの配合割合は、核粒子 100 重量部に対して漂白活性化剤 10~500 重量部、好ましくは 50~300 重量部、又水溶性有機バインダー 3~100 重量部、好ましくは 5~80 重量部の範囲が望ましい。

漂白活性化剤が 10 重量部未満では、漂白性能が低く好ましくなく、一方 500 重量部を超えると、漂白活性化剤の一部が造粒されないまま造粒系内に残り、良好な造粒物が得られない。

また水溶性有機バインダーが 3 重量部未満では、造粒性が不十分で好ましくなく、100 重量部を超えると、造粒機内の練りが激しくなり、良好な造粒性が得られないと共に造粒機内の壁に付着が生じ好ましくない。

【0046】

本発明に使用される水溶性高分子物質の好ましい例としては、プルラン、デキストリン、アルギン酸アルカリ金属塩等の硫酸基を有していてもよい多糖類、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム等のヒドロキシアルキル基又はカルボキシアルキル基を有する多糖類、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールもしくはポリエチレングリコール等が挙げられる。

これらの中で更に好ましい水溶性高分子物質としては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース又はポリビニルアルコールが挙げられる。

漂白活性化剤造粒物と水溶性高分子物質との配合割合は、造粒物 100 重量部に対して水溶性高分子物質 0.5~50 重量部、好ましくは 1~30 重量部の範囲が望ましい。

水溶性高分子物質が 0.5 重量部未満では、漂白活性化剤造粒物の全表面を被覆するのに不足であり、一方 50 重量部を超えると水への溶解

shelflife of also, bleach activator granulate furthermore in order to improve, acid of solid or powder can be added to other than above-mentioned substance.

As this kind of acid, you can list for example formic acid, propanoic acid, citric acid, fumaric acid, succinic acid or other organic acid, phosphoric acid, sodium sulfite or other inorganic acid, and zeolite etc which shows solid acidic.

【0045】

Of seed particle and as for proportion of bleach activator and water solubility organic binder, range of bleach activator 10~500 parts by weight, preferably 50~300 parts by weight, and water solubility organic binder 3~100 parts by weight, preferably 5~80 parts by weight is desirable vis-a-vis seed particle 100 parts by weight.

When bleach activator under 10 parts by weight, bleaching performance is not desirable low, exceeds 500 parts by weight on one hand, portion of bleach activator without granulating being done remains in granulating inside of system, satisfactory granulate is not acquired.

In addition as water solubility organic binder under 3 parts by weight, granulation property being insufficient, becomes desirable, when it exceeds 100 parts by weight, kneading inside the granulator extreme, satisfactory granulation property is not acquired, deposit occurs in wall inside granulator and is not desirable.

【0046】

You can list polysaccharide, hydroxypropyl cellulose, hydroxypropyl methylcellulose, sodium carboxymethylcellulose or other hydroxyalkyl group which is possible to have possessed pullulan, dextrin, alginic acid alkali metal salt or other sulfuric acid group as example where water soluble polymer substance which is used for this invention is desirable, or polysaccharide, methylcellulose, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol or polyethylene glycol etc which possesses carboxyalkyl group.

Furthermore as desirable water soluble polymer substance among these, hydroxypropyl methylcellulose or you can list polyvinyl alcohol.

As for proportion of bleach activator granulate and water soluble polymer substance, range of the water soluble polymer physical 0.5~50 parts by weight, preferably 1~30 parts by weight is desirable vis-a-vis granulate 100 parts by weight.

water soluble polymer substance under 0.5 parts by weight, being insufficient in order to cover entire surface of bleach activator granulate, when it exceeds 50 parts by weight on one

性が悪くなり、好ましくない。

【0047】

本発明に於て造粒物を製造するに当っては、製造時の粒径コントロール、球形化が容易で、然も得られた造粒物が溶液中で崩壊又は溶解し易い攪拌転動造粒法により乾式造粒する。

攪拌転動造粒機の例としては、ヘンシェルミキサー〔三井三池化工機(株)製〕、ハイスピードミキサー〔深江工業(株)製〕、バーチカルグラニュレーター〔(株)パウレック製〕等が挙げられる。

これらの攪拌転動造粒機は、豎型の混合槽内部に攪拌羽根を取り付けた垂直な攪拌軸を有しているが、水平の攪拌軸を有する横型の造粒機であるレディゲミキサー(レディゲ社製、独国)も同様に用いることが出来る。

これらの造粒機内に核粒子、水溶性有機バインダー、漂白活性化剤を投入し、該造粒機のジャケットに温水等の加熱媒体を流しながら、攪拌混合する。

造粒機内の原料温度が水溶性有機バインダーの融点を超えると、核粒子を中心にして造粒が始まると、攪拌羽根の表面で転動を受け、球形の粒子が形成される。

水溶性有機バインダー、漂白活性化剤は、造粒時に少量ずつ添加しても良い。

本発明の造粒物の粒径は、水に対する溶解性及び取り扱い性を考慮し、重量平均粒子径100~3000  $\mu\text{m}$  が好ましい。

造粒後、必要に応じて篩或は整粒機を用いて100~3000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 200~1500  $\mu\text{m}$  の粒子が 90 重量%以上になるように調整しても良い。

【0048】

本発明に於ける漂白活性化剤造粒物への水溶性高分子物質の表面被覆方法は特に限定されるものではなく、以下の方法が挙げられる。

1 漂白活性化剤造粒物に水溶性高分子物質、又は水溶性高分子物質を含む水溶液を一括添加した後、加熱又は乾燥する方法。

2 漂白活性化剤造粒物に水溶性高分子物質、又は水溶性高分子物質を含む水溶液を分割添加しながら、加熱又は乾燥する方法。

hand, solubility to water becomes bad, is not desirable.

【0047】

Regarding to this invention, when it produces granulate, particle diameter control and balling when producing being easy, granulate which furthermore itacquires in solution, dry type granulating it does with churning rotation granulating method which disintegration or dissolution it is easy to do.

As example of churning rotation granulator, Henschel mixer {Mitsui Miike Chemical Machinery Ltd. make}, high speed mixer {Fukae Powtec Corp. make}, you canlist vertical granulator {Powrex Corp. make} etc.

These churning rotation granulator have had perpendicular mixing shaft which installs stirrer in mixing tank internal of upright type, but it uses also Rediger mixer (Reddy ゲ supplied, Germany ) which is a granulator of horizontal type which possesses mixing shaft of horizontal in same way, it is possible densely.

While throwing seed particle、water solubility organic binder、bleach activator inside granulator of these, to jacket of said granulator letting flow warm water or other heated medium, it agitates mixes.

When starting material temperature inside granulator exceeds melting point of water solubility organic binder, the granulating starts with seed particle as center, but rotation is receivedwith surface of stirrer, particle of spherical shape is formed.

Each trace it is good adding water solubility organic binder, bleach activator, at time of granulating.

particle diameter of granulate of this invention considers solubility and handling property for water, weight average particle diameter 100 - 3000; $\mu\text{m}$  are desirable.

In order for particle of 100 - 3000; $\mu\text{m}$ 、preferably 200~1500; $\mu\text{m}$  90 weight % or more agoafter granulating, making use of according to need sieve or granulator, it is good adjusting.

【0048】

surface coating method of water soluble polymer substance to bleach activator granulate in this invention is not something which especially is limited, you can list method below.

batch addition after doing aqueous solution which includes water soluble polymer substance or water soluble polymer substance in 1 bleach activator granulate, method。which it heats or dries, or

While fractional addition doing aqueous solution which includes water soluble polymer substance or water soluble polymer substance in 2 bleach activator granulate, method。which it heats or dries, or

3 漂白活性化剤粒物に水溶性高分子物質の溶融物、又は水溶性高分子物質を含む水溶液を噴霧しながら、冷却又は乾燥する方法。

【0049】

より良好な被覆層を得るためにには、この中でも漂白活性化剤粒物に水溶性高分子物質を含む水溶液を噴霧しながら乾燥する方法が特に好ましい。

表面被覆させるのに好適に用いられる装置としては、スパイラ・フロー〔フロイント産業(株)製〕、マルチプロセッサー〔(株)パウレック製〕等の流動層コーティング装置、又はアクアコーテー〔フロイント産業(株)製〕、ドリアコーテー〔(株)パウレック製〕等のパンコーティング装置が挙げられる。

具体的な方法として一例を挙げると、例えばパンコーティング装置による時は、漂白活性化剤を含有する造粒物をこの装置に入れ、コーティングパンを回転させつつ、熱風を流す。

それと同時にスプレー・ガンのノズルから水溶性高分子物質を含む水溶液を適当な速度で噴霧した後、乾燥することにより実施することができる。

この時、凝集防止剤として、タルク、沈降炭酸カルシウム、二酸化チタンを添加することもできる。

水溶性高分子物質で表面被覆された造粒物の粒径は、水に対する溶解性を考慮し、重量平均粒子径 100 ~4000  $\mu\text{m}$  が好ましい。

【0050】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0051】

実施例 1

PC(水分 0.5 %、平均粒径 495  $\mu\text{m}$ )4.0kg(物温 20 deg C)を攪拌式混合機〔ハイスピードミキサー FS-GC-10 型; 深江工業(株)製〕に入れ、300rpm で攪拌を行なながら、メタホウ酸ソーダ・四水塩の 60 重量%水溶液(液温 70 deg C)0.35kg を 3 分間で滴下、その後 1 分間混合し

which it heats or dries, or

While atomization doing aqueous solution which includes melt、 or water soluble polymer substance of water soluble polymer substance in 3 bleach activator granulate, method, which it cools or dries, or

【0049】

In order to obtain satisfactorier coating layer, while atomization doing the aqueous solution which even among these includes water soluble polymer substance in bleach activator granulate method which it dries especially is desirable.

As equipment which is used for ideal in order surface coating spy ラ\*flow {Freund Industrial Co., Ltd. make}, multi processor {Powrex Corp. make} or other fluidized bed coating apparatus、 or aqua coater {Freund Industrial Co., Ltd. make}, you can list Dria Coater— {Powrex Corp. make} or other bread coater to do.

When one example is listed as exemplary method, time, you insert granulate which contains bleach activator in this equipment with for example bread coater , while coating bread turning, you let flow hot air.

It can execute aqueous solution which includes water soluble polymer substancesimultaneously with that from nozzle of spray gun atomization afterdoing, by drying with suitable velocity.

This time, as antiagglomeration agent, it is possible also to add talc、 precipitated calcium carbonate、 titanium dioxide.

particle diameter of granulate which surface coating is done considers solubility forwater with water soluble polymer substance, weight average particle diameter 100 -4000; $\mu\text{m}$  are desirable.

【0050】

【Working Example(s)】

Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example ,but this invention is not limited in these Working Example.

【0051】

Working Example 1

While PC (moisture 0.5 %、 average particle diameter 495 ; $\mu\text{m}$  ) inserting 4.0 kg (material temperature 20 deg C ) in stirred type mixer {high speed mixer FS-GC-10 type; Fukae Powtec Corp. make}, agitatingwith 300 rpm, 60 weight% aqueous solution of sodium metaborate \* tetrahydrate (liquid temperature 70 deg C ) it dripped 0.35 kg

た(この際、ジャケットに 20 deg C の水を流した)。

次に、これを流動槽[SFC-15 型;フロイント工業(株)製]に移し、75 deg C の熱風で 10 分間乾燥した後、20 deg C の冷風で 5 分間冷却した。

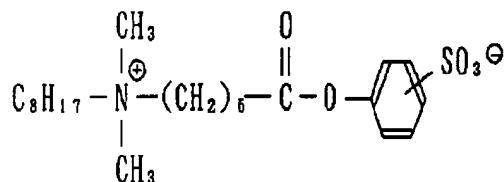
次に、これを再度攪拌式混合機に戻し、上記操作を繰り返した。

この時のメタホウ酸ソーダ・四水塩の 60 重量% 水溶液量は 0.21kg であった。

これによって得られた粒子内部及び表面がメタホウ酸ソーダで被覆された平均粒径 500  $\mu$ m の PC を 2.7kg 、下記式(III)

【0052】

【化 22】



【0053】

で表される漂白活性化剤を 1.9kg 、ポリエチレン glycol (PEG6000) を 0.4kg、合計 5kg を、攪拌転動造粒機[深江工業(株)製;ハイスピードミキサーFS-GC-10型]に仕込み、ジャケット温度を 70 deg C 、主軸回転数を 300rpm、チョッパー回転数を 1700rpm とし約 15 分間造粒した。

造粒終了後、ジャケットに冷水(15 deg C)を流し、造粒物の冷却を行い、造粒物の温度が 40 deg C 以下になった後造粒物を篩にかけ、粒径 350~1000  $\mu$ m(重量平均粒子径 480  $\mu$ m)の物を製品とした。

この時の造粒物に対する製品の収率は 98% であった。

【0054】

実施例 2

実施例 1 で得られた漂白活性化剤造粒物 4.5kg をパンコーティング装置[フロイント産業(株)製、DRC-500 型]に仕込み、65 deg C の熱風を 3.5 m<sup>3</sup>/分の風量で流しながら、コーティングパンを 20rpm で回転させた。

粉温が 35 deg C になった時点から、10 重量% の

with 3 min, after that 1 minute mixed (In this case, water of 20 deg C was let flow to jacket. ).

Next, it moved this to fluid tank {SFC-15 type; Freund industry Ltd. make}, with hot air of 75 deg C 10 min after drying, 5 min it cooled with cool air of 20 deg C.

Next, this was reset to stirred type mixer for second time, above-mentioned operation was repeated.

60 weight% aqueous solution quantity of sodium metaborate \* tetrahydrate of this time was 0.21 kg.

PC of average particle diameter 500  $\mu$ m where particle internal and surface which are acquired now were covered with sodium metaborate 2.7 kg 、 below-mentioned Formula (III )

【0052】

【Chemical Formula 22】

(III)

【0053】

So bleach activator which is displayed 1.9 kg 、 polyethylene glycol (PEG 6000) you inserted 0.4 kg、 total 5 kg,in churning rotation granulator {Fukae Powtec Corp. make; high speed mixer FS-GC-10 type}, jacket temperature 70 deg C, main shaft rotation rate designated approximately 15 min granulating did 300 rpm、 chopper rotation rate as 1700 rpm and and.

After granulating ending, it let flow cold water (15 deg C) to jacket, cooled the granulate, after temperature of granulate becomes 40 deg C or less, it applied granulate on sieve, designated those of particle diameter 350~1000  $\mu$ m (weight average particle diameter 480  $\mu$ m ) as product.

yield of product for granulate of this time was 98%.

【0054】

Working Example 2

While inserting bleach activator granulate 4.5 kg which is acquired with Working Example 1 in the bread coater {Freund Industrial Co., Ltd. make and DRC-500 type}, letting flow hot air of 65 deg C with air volume of 3.5 m<sup>3</sup>/per minute, coating bread it turned with 20 rpm .

From time point where powder warm had become 35 deg C,

ヒドロキシプロピルメチルセルロース水溶液を20g/分の速度で噴霧した。

70分間噴霧した後、噴霧を止め、熱風温度を50deg Cに下げて約10分間乾燥した。

その後20deg Cの冷却用エアーを流し冷却を行い、粉温が30deg C以下になった時点で表面被覆造粒物を篩にかけ、粒径350~1000μm(重量平均粒子径500μm)の物を製品とした。

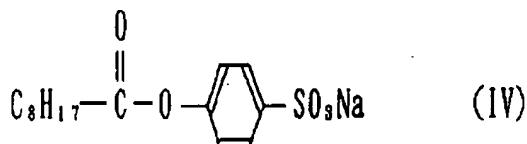
#### 【0055】

##### 実施例3

攪拌転動造粒機[深江工業(株)製:ハイスピードミキサーFS-GC-10型]に重量平均粒径500μmのPB1.8kgを入れ、ジャケット温度を70deg C、主軸回転数を300rpm、チョッパー回転数を1700rpmとし、PBの温度が60deg Cになった時に、下記式(IV)

#### 【0056】

##### 【化23】



#### 【0057】

で表されるn-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム2.8kgとポリエチレングリコール(PEG6000)0.4kgの混合物を0.60kg/Hrの速度で定量供給した。

供給が終了した後、ジャケットに冷水(15deg C)を流し、造粒物の冷却を行い、造粒物の温度が40deg C以下になった後造粒物を篩にかけ、粒径350~1000μm(重量平均粒子径480μm)の物を製品とした。

この時の造粒物に対する製品の収率は90%であった。

#### 【0058】

##### 実施例4

実施例3で得られた漂白活性化剤造粒物500gを流動層コーティング装置[(株)パウレック製、商品名:エロコーテー、STREA-1型]に仕込み、65deg Cの熱風を1.0m<sup>3</sup>/分の風量で流した。

hydroxypropyl methylcellulose aqueous solution of 10 weight% atomization was done with velocity of 20 g/minute.

70 min atomization after doing, it stopped atomization, lowered hot air temperature to 50 deg C and approximately 10 min dried.

After that it let flow air for cooling 20 deg C and cooled, it applied surface coating granulate on sieve with time point where powder warm becomes 30 deg C or less, designated those of particle diameter 350~1000 ;mu m (weight average particle diameter 500;mu m) as product.

#### 【0055】

##### Working Example 3

When PB1.8 kg of weight average grain size 500;mu m is inserted in the churning rotation granulator {Fukae Powtec Corp. make: high speed mixer FS-GC-10 type}, jacket temperature 70 deg C, main shaft rotation rate 300 rpm, chopper rotation rate are designated as 1700 rpm, temperature of PB becomes 60 deg C, below-mentioned formula (IV)

#### 【0056】

##### 【Chemical Formula 23】

#### 【0057】

So n-nanoyl oxy sodium benzenesulfonate 2.8 kg and polyethylene glycol which are displayed (PEG 6000) mixture of 0.4 kg measured supply was done with velocity of 0.60 kg/hr.

After supply ends, it let flow cold water (15 deg C) to jacket, cooled the granulate, after temperature of granulate becomes 40 deg C or less, it applied granulate on sieve, designated those of particle diameter 350~1000 ;mu m (weight average particle diameter 480;mu m) as product.

yield of product for granulate of this time was 90%.

#### 【0058】

##### Working Example 4

bleach activator granulate 500g which is acquired with Working Example 3 was inserted in fluidized bed coating apparatus {Powrex Corp. make and tradename: エロ coater, STR EA-1 type}, hot air of 65 deg C was let flow with air volume of 1.0 m<sup>3</sup>/min.

粉温が 35 deg C になった時点から 10%のポリビニルアルコール水溶液を 6 g/分の速度で噴霧した。

25 分間噴霧した後、噴霧を止め、熱風温度を 50 deg C に下げて、約 10 分間乾燥した。

その後 20 deg C の冷却用エアーを流し冷却を行い、粉温が 40 deg C 以下になった時点で表面被覆造粒物を篩にかけ、粒径 350 ~ 1000  $\mu$ m (重量平均粒子径 490  $\mu$ m)の物を製品とした。

#### 【0059】

##### 比較例 1

核粒子としてホウ酸塩で粒子内部及び/又は粒子表面が浸透被覆されていない PC を用い、実施例 1 と同様の操作により漂白活性化剤造粒物を得た。

#### 【0060】

##### 比較例 2

実施例 3 で用いた n-ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム 4.1 kg と、ポリエチレングリコール(PEG6000)0.9kg との合計 5kg を造粒機〔松坂貿易(株)製;レディゲミキサーM-20 型〕に仕込み、ジャケット温度を 70 deg C、主軸回転数を 1000rpm とし、15 分間加熱した。この混合物を横押出造粒機〔不二パウダル(株)製;ペレッターダブル EXD-60 型、スクリーン径 1.0mm〕で押出造粒した。この造粒物 3.0kg をマルメライザー〔不二パウダル(株)製;Q-400 型〕で回転数 600rpm とし 5 分間整粒した。次に、この造粒物を篩にかけ粒径 350 ~ 1000  $\mu$ m のものを製品とした。〕

#### 【0061】

##### 試験例 1

比較例 1 で得られた造粒物と、実施例 1 及び 2 で得られた造粒物について、下記の方法により保存安定性(活性化剤残存率)及び溶解速度を測定した。

その結果を表 1 に示す。

表 1 より、核粒子としてホウ酸塩で粒子内部及び/又は粒子表面が被覆された PC を使うことの効果は明らかである。

volume of 1.0 m<sup>3</sup> per minute.

From time point where powder warm had become 35 deg C 10% polyvinyl alcohol aqueous solution the atomization was done with velocity of 6 g/minute.

25 min atomization after doing, it stopped atomization, lowered hot air temperature to 50 deg C, approximately 10 min dried.

After that it let flow air for cooling 20 deg C and cooled, it applied surface coating granulate on sieve with time point where powder warm becomes 40 deg C or less, designated those of particle diameter 350 ~ 1000  $\mu$ m (weight average particle diameter 490  $\mu$ m) as product.

#### 【0059】

##### Comparative Example 1

As seed particle bleach activator granulate was acquired with operation of being similar to Working Example 1 making use of PC particle internal and/or particle surface not having permeated and being covered with borate.

#### 【0060】

##### Comparative Example 2

total 5 kg of n- nonanoyl oxy sodium benzenesulfonate 4.1 kg and polyethylene glycol (PEG 6000) 0.9 kg which are used with Working Example 3 granulator {Matsuzaka trade Ltd. make; Rediger mixer M-20 type} you inserted, jacket temperature designated 15 min heated 70 deg C, main shaft rotation rate as 1000 rpm . This mixture side extrusion granulator {Fuji Paudal Co. Ltd. (DB 69-351-8797) make; pelleteer double EXD-60 type, extrusion granulating it did with screen diameter 1.0 mm}. It designated this granulate 3.0 kg as rotation rate 600 rpm with Marumerizer {Fuji Paudal Co. Ltd. (DB 69-351-8797) make; Q-400 type} and 5 min granulating did. Next, this granulate was applied on sieve and those of particle diameter 350 ~ 1000  $\mu$ m were designated as product. }}

#### 【0061】

##### Test Example 1

storage stability (activator residue ratio) and dissolution rate was measured concerning granulate which is acquired with Comparative Example 1 and granulate which is acquired with the Working Example 1 and 2, due to below-mentioned method .

Result is shown in Table 1.

Effect of thing which uses PC where particle internal and/or particle surface was covered with borate from Table 1, as seed particle is clear.

## [0062]

[保存安定性]漂白活性化剤造粒物の単品、及び漂白活性化剤造粒物とPCを1/1の重量比率で混合した配合品各10gを、50mlのプラスチック容器で40 deg Cで80%相対湿度の下で二週間保存を行う。

保存前と保存後のサンプルの活性化剤残存量を下記の滴定法により求め、下式により活性化剤残存率を算出した。

## [0063]

## 【数1】

$$\text{活性化剤残存率 (\%)} = \frac{\text{保存後のチオ硫酸ナトリウム滴定量 (ml)}}{\text{保存前のチオ硫酸ナトリウム滴定量 (ml)}} \times 100$$

## [0064]

## -滴定法-

20 deg Cの水150mlを200mlビーカーに入れ、有効酸素が0.05%になるように過炭酸ナトリウムを溶解した後、漂白活性化剤造粒物又は漂白活性化剤造粒物とPCの混合物を活性化剤の純分として0.04%となるように添加し、2cmの攪拌羽根付きメカニカルスターーラーを用いて100rpmで10分間攪拌した後、0.3%のカタラーゼ溶液5mlを加え、1分間攪拌する。

この溶液に10%ヨウ化カリウム溶液10mlと20%硫酸溶液10mlを添加し、0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定を行う。

## [0065]

[溶解時間]20 deg Cの水1000mlを1000mlビーカーに入れ、それに電導度計をセットする。

漂白活性化剤造粒物を5g投入した後、2cmの攪拌羽根付きメカニカルスターーラーを用いて300rpmで攪拌混合しながら、電導度をチャート上に記録し、電導度が一定になった時点で測定を止める。

一定の電導度に達するのに要した時間を溶解時間とする。

## [0066]

## 試験例2

比較例2で得られた造粒物と、実施例3及び4で得られた造粒物を共に試験例1と同様の方法により保存安定性(活性化剤残存率)及び溶解速度を測定した。

## [0062]

lone material、of {storage stability } bleach activator granulate and blended product each 10 g which mix the bleach activator granulate and PC with weight ratio of 1/1, with plastic container of 50 ml with 40 deg C it retains two weeks under 80% relative humidity.

activator residual amount of sample before retaining and after retaining was soughtwith below-mentioned titration method , activator residue ratio was calculated with the formula below .

## [0063]

## [Mathematical Formula 1]

## [0064]

## -titration method-

After you insert water 150 ml of 20 deg C in 200 ml beaker, inorder for effective oxygen to become 0.05%, after melting sodium percarbonate, in orderto become 0.04% with mixture of bleach activator granulate or bleach activator granulate and PC as pure component of activator, add, making use of stirrer equipped mechanical stirrer of 2 cm with 100 rpm 10 min agitating, 0.3% catalase solution 5 ml adding, 1 minute it agitates.

10% potassium iodide solution 10 ml and 20% sulfuric acid solution 10 ml are added in this solution, titration is donewith 0.1 Nsodium thiosulfate solution.

## [0065]

{dissolution time } Water 1000 ml of 20 deg C is inserted in 1000 ml beaker, the electrical conductivity meter is set to that.

While agitating mixing with 300 rpm 5 g after throwing the bleach activator granulate, making use of stirrer equipped mechanical stirrer of 2 cm, it records electrical conductivity on chart, it stops measurement with time point where the electrical conductivity has become fixed.

Time when it requires in order to reach to fixed electrical conductivity isdesignated as dissolution time.

## [0066]

## Test Example 2

storage stability (activator residue ratio ) and dissolution rate was measured granulate which is acquiredwith Comparative Example 2 and granulate which is acquired with Working Example 3 and 4 togetherdue to method which is similar to

Test Example 1

その結果を表 1 に示す。

表 1 に示す結果より、比較例 2 による造粒物は溶解性が本発明より劣ることは明らかである。

【0067】

【表 1】

		実 施 例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
活性化剤残存率 (%)	単独品	100	100	100	100	70	100
	配合品	95	100	90	100	58	83
溶解時間 (秒)		65	66	64	66	64	98

【0068】

【発明の効果】

本発明により、低温で弱攪拌の洗濯条件下、或は漬け置き漂白条件下でのような攪拌の殆ど掛からない場合においても、溶解速度が早く、PC 又はPB と共に配合した場合でも保存安定性に優れた漂白活性化剤造粒物を得ることが可能となる。

Test Example 1.

Result is shown in Table 1.

From result which is shown in Table 1, with Comparative Example 2 granulate solubility being inferior is clear from this invention.

【0067】

【Table 1】

【0068】

[Effects of the Invention]

With this invention , under laundry condition of weak churning, or it soaks with the low temperature and leaves and when churning like under bleaching condition almostdoes not catch putting, dissolution rate becomes quick, with PC or the PB obtaining bleach activator granulate which even in when it combines is superiorin storage stability with possible.